

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037897 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011852

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2003 (24.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 50 274.9 28. Oktober 2002 (28.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NÖRENBERG, Ralf [DE/DE]; Turnierstr. 45, 55218 Ingelheim (DE). WAGNER, Norbert [DE/DE]; Frankenstr. 6, 67112 Mutterstadt (DE). FERNANDEZ GONZALEZ, Monica [DE/DE]; Steubenstr. 14, 69121 Heidelberg (DE). SCHUBERT, Ulrich [DE/DE]; An der Isarau 7, 85737 Ismaning (DE). SCHMATLOCH, Stefan [NL/NL]; St. Rochusstraat 34, NL-5611 Eindhoven (NL).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

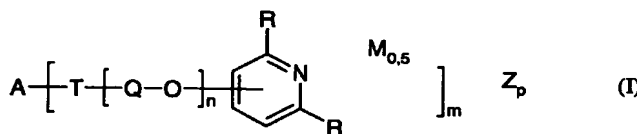
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS BRIDGED BY A TRANSITION METAL

(54) Bezeichnung: ÜBERGANGSMETALL-VERBRÜCKTE POLYMERE



(57) Abstract: The invention relates to a polymer made of units bridged by a transition metal of general formula (I), wherein A represents an m-valent organic radical, T independently represents O or NH, Q independently represents CHR¹-CH₂ and R¹ represents H or optionally substituted C₁₋₆-alkyl, R independently represents H, 2-pyridyl, 2-imidazolyl, 2-imidazolyle, 2-thiazolyl, 2-thiazolyle, 2-pyridazyl, 2-pyrimidyl, carboxy, carboxylic acid ester radical, carboxylic acid amide radical, carboxylate, phosphonate. At least one of the radicals R is different from H, M represents Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Zn²⁺, Ru²⁺, Os²⁺, Ni²⁺, Z SO₄²⁻, CH₃OO⁻, BF₄⁻, SF₆⁻, Cl⁻, I⁻, PF₆⁻, perchlorate, n is between 1 - 10.000, m is between 2 - 100, and p represents the number corresponding to the charge balance in the polymer. The average molecular weight of the polymer is at least 15.000.

(57) Zusammenfassung: Im Polymer aus Übergangsmetall-verbrückten Einheiten der allgemeinen Formel (I) mit der Bedeutung A m-wertiger organischer Rest, T unabhängig voneinander O oder NH, Q unabhängig voneinander CHR¹-CH₂ mit R¹ H oder gegebenenfalls substituiertes C₁₋₆-Alkyl, R unabhängig voneinander H, 2-Pyridyl, 2-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 2-Thiazolyl, 2-Thiazolyl, 2-Pyridazyl, 2-Pyrimidyl, Carboxy, Carbonsäureesterrest, Carbonsäureamidrest, Carboxylat, Phosphonat, wobei mindestens einer der Reste R von H verschieden ist, M Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Zn²⁺, Ru²⁺, Os²⁺, Ni²⁺, Z SO₄²⁻, CH₃OO⁻, BF₄⁻, SF₆⁻, Cl⁻, I⁻, PF₆⁻, Perchlorat, n 1 bis 10.000, m 2 bis 100, p Zahl, die dem Ladungsausgleich im Polymer entspricht, beträgt das mittlere Molekulargewicht des Polymers mindestens 15.000.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Übergangsmetall-verbrückte Polymere

5

Die Erfindung betrifft Polymere aus Übergangsmetall-verbrückten Einheiten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Viskositätssteigerung von Flüssigkeiten, die mit einer gleichzeitigen Farbgebung für die Flüssigkeit verbunden sein kann. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Polymere als schaltbare Gelbildner oder Hydrogele.

10

15

20

Für viele Anwendungen wie Shampoos oder Duschgele in der Kosmetikindustrie, Sprühreiniger oder Weichspüler in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie oder Lacke und Farben in der Beschichtungsindustrie sind hochviskose Lösungen sehr interessante Systeme. Es ist wünschenswert, eine hohe Viskosität in den Lösungen mit einer möglichst geringen Menge an Verdickern oder Hydrogelen zu erreichen. Derzeit wird häufig Polyacrylsäure als Verdicker eingesetzt. Häufig muss allerdings aufgrund der schlechten Verträglichkeit mit anionischen Tensiden auf aufwendige und kostspielige Biopolymere wie Alginat, Xanthan oder auf hochmolekulare nicht-ionische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon oder Polyethylenoxid zurückgegriffen werden. Häufig werden Viskositäten von etwa 1.000 mPas bei einer Konzentration von weniger als 1% des Polymers in Wasser erreicht. Zur Färbung der Gele ist der Zusatz eines Farbstoffs notwendig, und die Viskosität kann nur durch eine Verdünnung moduliert werden.

25

Alternativ dazu werden hydrophob modifizierte, kürzerkettige Polymere als assoziierende Verdicker eingesetzt, die durch Bildung eines Netzwerks, gegebenenfalls zusammen mit Tensiden, eine Strukturviskosität aufbauen können. Auch solche Formulierungen sind nicht einfach zu verändern und anzupassen, da fast jeder Formulierungsbestandteil die Effizienz der Netzwerkbildung beeinflusst. Auch Öle und Lösungsmittel können durch die Bildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes in ihrer Viskosität verändert werden.

30

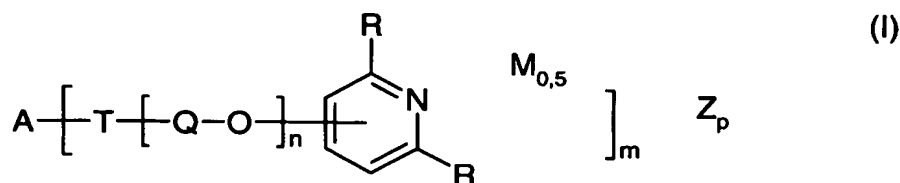
35

In Polymer Preprints 2000, 41 (1), Seiten 542 bis 543 werden funktionelle (Block)-copolymere mit metallischen Komplexierungs-Segmenten beschrieben. Es handelt sich um Bis-terpyridin-terminierte Polyethylenoxide, die mit Hilfe von Übergangsmetall-Ionen verbrückt und damit polymerisiert werden können. Polymer Preprints 2001, 42 (2), Seiten 395 bis 396 betrifft ähnliche Polymersysteme. Die Änderung der Viskosität beim allmählichen Zusatz von Metallionen wird beschrieben. Mit der langsamen Zugabe eines

Metallsalzes fand eine Steigerung der Viskosität statt. Die mit diesem Verfahren erreichbaren Viskositätswerte sind jedoch sehr niedrig und betragen weniger als 40 mPas bei einer 4%-igen Lösung des Polymers in Wasser. Die nach dem Verfahren erhaltenen Polymere erreichen ein zu niedriges Molekulargewicht und sind damit nicht als Verdicker einsetzbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polymeren aus Übergangsmetall-verbrückten Einheiten, die ein höheres Molekulargewicht aufweisen und damit Viskositätswerte zeigen, die sie für eine Anwendung als Verdicker geeignet machen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Polymer aus Übergangsmetall-verbrückten Einheiten der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A m-wertiger organischer Rest,

T unabhängig voneinander O oder NH,

Q unabhängig voneinander $\text{CHR}^1\text{-CH}_2$ mit R^1 H oder gegebenenfalls substituiertes C_{1-6} -Alkyl,

R unabhängig voneinander H, 2-Pyridyl, 2-Imidazolinyl, 2-Imidazolyl, 2-Thiazolinyl, 2-Thiazolyl, 2-Pyridazyl, 2-Pyrimidyl, Carboxy, Carbonsäure-esterrest, Carbonsäureamidrest, Carboxylat, Phosphonat, wobei mindestens einer der Reste R von H verschieden ist,

M Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Ni^{2+} ,

Z SO_4^{2-} , CH_3OO^- , BF_4^- , SF_6^- , Cl^- , I^- , PF_6^- , Perchlorat,

n 1 bis 10.000,

m 2 bis 100,

p Zahl, die dem Ladungsausgleich im Polymer entspricht,

wobei das mittlere Molekulargewicht des Polymers mindestens 15.000 beträgt.

- 10 In den erfindungsgemäßen Polymeren trägt das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) mindestens 15.000, vorzugsweise mindestens 30.000, besonders bevorzugt mindestens 200.000.

15 Die Viskosität einer 10 Gew.-%-igen wässrigen Lösung des Polymers beträgt mehr als 1.000 mPas, während die gemäß Polymer Preprints 2000, 41 (1), 542 und Polymer Preprints 2001, 42 (2), 395 erhaltenen Polymere in 10 Gew.-%-iger wässriger Lösung nur Viskositäten von etwa 150 mPas aufweisen. Die relative Viskosität für die erfindungsgemäßen Polymere ist mehr als 3mal so groß wie die relative Viskosität für die Polymere gemäß der zitierten Literaturstellen, jeweils bestimmt in 1 Gew.-%-iger
20 wässriger Lösung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere mit hohem Molekulargewicht ist durch schnelle Zugabe des Metallsalzes zu einer vorzugsweise stark gerührten Lösung der Polymervorläufer ohne Metallsalz möglich. Im Labormaßstab entspricht dies der
25 Rührleistung eines Magnetrührers. Die Erfindung betrifft damit auch ein Verfahren zur Herstellung der vorstehenden Polymere, bei dem nicht Übergangsmetall-verbrückte Einheiten der allgemeinen Formel (I), deren Ladung durch Gegen-Ionen Z ausgeglichen ist, in einem Lösungsmittel vorgelegt und sodann mit Salzen der Metalle M unter Mischen umgesetzt werden, wobei die Zugabegeschwindigkeit der Metallsalze mindestens 1 mol/s
30 beträgt. Vorzugsweise beträgt die Zugabegeschwindigkeit mindestens 2 mol/s, besonders bevorzugt mindestens 5 mol/s..

Dabei beträgt die Konzentration der Einheiten der allgemeinen Formel (I) im Lösungsmittel vor der Umsetzung mit den Metallsalzen vorzugsweise mindestens 3 Gew.-%,
35 %, besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lösung.

Während gemäß des Standes der Technik die Metallsalzlösung zur Lösung der unverbrückten Einheiten zugetropft wird, wird erfindungsgemäß die Metallsalzlösung schnell zugegeben, oder die Lösung und die Metallsalze werden direkt miteinander vermischt und umgesetzt.

5

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren führt zu Polymeren mit einem höheren Molekulargewicht, wodurch brauchbare Verdickungseigenschaften erzielt werden. Zusätzlich kann die Farbe der Polymere durch die Zugabe unterschiedlicher Metallsalze moduliert werden. Durch Zusatz von Zink-Ionen werden farblose Systeme erhalten, durch
10 Zusatz von Kobalt-Ionen rote Systeme, durch Zusatz von Eisen-Ionen violette Systeme und durch Zusatz von Ruthenium-Ionen orange Systeme. Weiterhin haben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Hydrogele den Vorteil, dass sie schaltbar sind. Starke Komplexbildner, die eine stärkere Komplexbildung als die Einheiten der allgemeinen Formel (I) bewirken, können die Polymere zerstören, da sie das Metall aus
15 dem Komplex entfernen können. Durch Redoxreaktionen, d.h. durch Zugabe von Oxidations- oder Reduktionsmitteln, ist derselbe Effekt erreichbar, da die Metalle nur in bestimmten Oxidationszuständen Polymere bilden. Beispielsweise bildet Eisen(II) Polymere, nicht jedoch Eisen (0) und Eisen (III).

20 Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, ist es möglich, dass durch die Verwendung von höheren Telechel-Konzentrationen bei der Synthese und einer beschleunigten Zugabe des Metall-Salzes verstärkt eine Bevorzugung einer intermolekularen gegenüber einer intramolekularen Komplexierung erzielt werden kann. Damit ist die Entstehung linearer Koordinationspolymere verbunden.

25

Die erfindungsgemäß verbrückten Einheiten der allgemeinen Formel (I) können bifunktional oder multifunktional sein. Entsprechend kann m einen Wert von 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3 aufweisen. Der Index m gibt gerade an, wieviele zur Komplexierung geeignete Zentren pro Einheit der
30 allgemeinen Formel (I) zur Verfügung stehen. Die Einheiten der allgemeinen Formel (I) weisen endständige substituierte Pyridyl-Gruppen auf, die mit den genannten Metallen Komplexbildungen eingehen. Die beiden Substituenten R an den endständigen Pyridyl-Gruppen können unabhängig voneinander die angegebene Bedeutung haben. R bedeutet unabhängig voneinander H, 2-Pyridyl, 2-Imidazoliny, 2-Imidazolyl, 2-Thiazoliny, 2
35 Thiazolyl, 2-Pyridaryl, 2-Pyrimidyl, Carboxy, Carbonsäureesterrest, vorzugsweise von C₁-₁₂-Alkanolen, Carbonsäureamidrest, vorzugsweise von Ammoniak oder primären Aminen,

Carboxylat, Phosphonat, wobei mindestens einer der Reste R von H verschieden ist. Bevorzugt sind die Bedeutungen H, 2-Pyridyl, 2-Imidazoliny, 2-Imidazolyl, 2-Thiazoliny, 2-Thiazolyl.

- 5 Vorzugsweise handelt es sich bei einem oder beiden der Reste R in jeder terminalen Struktur um 2-Pyridyl-Reste. Besonders bevorzugt liegen endständig Terpyridin-Gruppen vor.

Die endständigen substituierten Pyridyl-Gruppen sind über Einheiten $-T-[Q-O]_n$ mit einem
10 organischen Rest A verbunden. Der organische Rest A ist dabei m-wertig, so dass er m der substituierten Pyridyl-Strukturen trägt. Der Rest A kann sich vorzugsweise von Polyolen, Polyaminen, Polyalkanolaminen, Polyethylenimin, Polyvinylamin und Alkoxylaten davon ableiten. Beispielsweise kann sich der organische Rest A von Alkoholen, Aminen, Estern, Amiden wie Methyldiethanolamin, Triethanolamin, Tetraethanoethyldiamin,
15 Ethyldiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Polyethylenimin, Glycerin, Pentaerythritol, Trimethylolpropan, Kohlenhydraten, Sorbitolethoxylaten (Sorbitan), Polyvinylalkohol, partial hydrolisierten Polyvinylacetaten, Monohydroxy-, Dihydroxy-, Trihydroxy-, Tetrahydroxy-, Pentahydroxy- oder Hexahydroxy-Benzolen ableiten.

20

Q bedeutet unabhängig voneinander CHR^1-CH_2 mit R^1 H oder gegebenenfalls substituiertes C_{1-6} -Alkyl. Bei Q handelt es sich vorzugsweise um von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid oder Gemischen davon abgeleitete Reste. Besonders bevorzugt sind die Reste Q von Ethylenoxid oder Propylenoxid, insbesondere
25 von Ethylenoxid abgeleitet. Sofern unterschiedliche Einheiten Q-O vorliegen, kann es sich um statistische Copolymere, Blockcopolymere oder alternierende Copolymere handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich um reine oder gemischte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid abgeleitete Einheiten.

30 Zusammen mit den Resten A und T ergibt sich vorzugsweise eine Struktur, bei der es sich um überwiegende oder ausschließliche Alkoxylate handelt. Beispiele geeigneter Alkoxylate sind Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polybutylenoxid, Poly THF usw.. Geeignete Marken der BASF AG sind beispielsweise Lutensol® , Plurafac®, Plurionic®, Pluriol®, Lutron®.

35

Der Alkoxylierungsgrad n beträgt 1 bis 10.000, vorzugsweise 1 bis 1.000, insbesondere 1 bis 500.

Je nach Art der in den Übergangsmetall-verbrückten Einheiten vorliegenden Metallionen, sind zur Neutralisierung Anionen Z notwendig. Diese liegen in einer Zahl vor, die dem Ladungsausgleich im Polymer entspricht.

Besonders bevorzugt liegen in den Einheiten der allgemeinen Formel (I), abgesehen von den terminalen substituierten Pyridyl-Gruppen, nur polymerisierte Alkylenoxid-Einheiten, insbesondere Ethylenoxid-Einheiten vor. Bei den endständigen substituierten Pyridyl-Gruppen handelt es sich insbesondere um mit 2-Pyridyl-Gruppen substituierte 4-Pyridyl-Gruppen. Die Strukturen entsprechen dabei den in den Zitaten von Polymer Preprints angegebenen Strukturen. Insbesondere handelt es sich um Bis(2, 2':6', 2"-terpyrid-4'-yl) $FeCl_2$ poly(ethylenoxid), wobei 10 bis 200, insbesondere beispielsweise 180 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül vorliegen.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Polymere wird in einem Lösungsmittel gearbeitet, das sowohl die endständigen substituierten Pyridyl-Gruppen als auch die verbindenden Gruppen löst. Beispielsweise wird $CHCl_3$ als Lösungsmittel eingesetzt, da es den Terpyridin-Anteil und den Polyethylenglykol-Anteil in den bevorzugten Einheiten der allgemeinen Formel (I) löst.

Die Polymere können erfindungsgemäß zur Viskositäts-erhöhung von Flüssigkeiten, insbesondere wässrigen oder alkoholischen Flüssigkeiten, speziell Wasser oder Alkoholen, eingesetzt werden. Sie können dabei zur gleichzeitigen Farbgebung für die Flüssigkeit dienen. Auf die Anwendungsgebiete für derartige Viskositäts-modifizierte Flüssigkeiten wurde bereits eingangs eingegangen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Polymere als schaltbare Gelbildner (Hydrogele), in denen durch Zusatz von Komplexbildnern für die Metalle M die Viskosität gesteuert werden kann. Derartige starke Komplexbildner werden beispielsweise von der BASF AG unter den Triol®-Marken vertrieben.

In einem derartigen schaltbaren Gel, insbesondere Hydrogel, kann die Viskosität gesteuert werden. Die Einstellung der Viskosität erfolgt zunächst durch Zusatz einer geeigneten

Menge des Polymers. Der Abbruch der Viskosität erfolgt durch Zusatz des stärkeren Komplexbildners (Ligand mit höherer Affinität für die Metallionen).

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels näher erläutert.

5

Beispiel

- 10 Die Ausgangsstoffe können wie in Polymer Preprints 2000, 41 (1), 542 bis 543 bzw. Polymer Preprints 2001, 42 (2), 395 bis 396 beschrieben hergestellt werden.

Bis(2,2':6,2"-terpyrid-4'-yl) FeCl₂ poly(ethylenoxid)₁₈₀ (7):

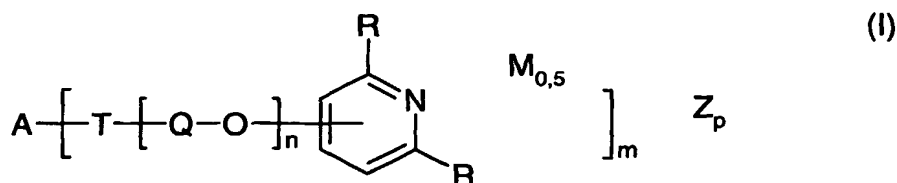
- 15 300 mg (32.97 µmol) Bis(2,2':6',2"-terpyrid-4'-yl) poly(ethylenoxid)₁₈₀ und 4.17 mg (32.97 µmol) FeCl₂ werden in 10 ml CHCl₃ vorgelegt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einiger Tropfen MeOH wird zum Rückfluss erhitzt und weitere 28 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird als violetter Feststoff isoliert. Ausbeute: 280 mg, (92%); ¹H-
- 20 NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.63 (m, 1150H, H-PEO), 4.18 (m, 4H, H-PEO), 5.82 (m, 4H, H-PEO), 7.02-7.90 (m, 8H, H-5,5", H-6,6"), 9.12-9.23 (m, 8H, H-3,3", H-3',5"); UV-Vis (CH₃OH): λ_{max}/nm (ε [10⁴ Lmol⁻¹cm⁻¹]) = 244 (4.39), 275 (5.25), 319 (3.66), 559 (1.10); UV-Vis (CH₃OH): λ_{max}/nm (ε [10⁴ Lmol⁻¹cm⁻¹]) = 245 (4.41), 274 (5.07), 559 (0.97); MS (MALDI-TOF, dithranol): [bis(2,2':6',2"-terpyrid-4'-yl) FeCl poly(ethylene oxide)₁₈₀]⁺, 2x[bis(2,2':6',2"-terpyrid-4'-yl) FeCl poly(ethylene oxide)₁₈₀]⁺, 3x[bis(2,2':6',2"-terpyrid-4'-yl) FeCl poly(ethylene oxide)₁₈₀]⁺, 4x[bis(2,2':6',2"-terpyrid-4'-yl) FeCl poly(ethylene oxide)₁₈₀]⁺, 5x[bis(2,2':6',2"-terpyrid-4'-yl) FeCl poly(ethylene oxide)₁₈₀]⁺, 6x[bis(2,2':6',2"-terpyrid-4'-yl) FeCl poly(ethylene oxide)₁₈₀]⁺.
- 25

- 30 Durch die Verwendung von höheren Telechel-Konzentrationen bei der Synthese und einer beschleunigten Zugabe des Metall-Salzes wurde verstärkt eine Bevorzugung einer intermolekularen gegenüber einer intramolekularen Komplexierung erzielt. Die damit verbundene Entstehung linearer Koordinationspolymere wurde anhand der Verbreiterung der (2,2':6'2")-Terpyridin-Signale in den ¹H-NMR-Spektren wie auch durch den Nachweis
- 35 höherer Massenfragmente mittels MALDI-TOF-MS-Spektrometrie nachgewiesen. In den Massenspektren konnte Signale u.a. im Bereich von etwa 20.000, etwa 30.000, etwa

38.000, etwa 48.000 und etwa 57.000 m/z beobachtet werden. Durch die Variation des Herstellungsverfahrens konnten die relativen Viskositäten in 1%-igen wässrigen Lösungen von ursprünglich etwa 4 auf etwa 13 erhöht werden. 10%-ige wässrige Lösungen des Koordinationspolymers bildeten Hydrogele von honigartiger Konsistenz. Die Viskositäten
5 lagen in Bereichen von einigen 1.000 mPas. Die modifizierten Oligoethylenglykole bilden hochviskose Metallo-Supramolekulare-Koordinationspolymere mit filmbildenden Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Polymer aus Übergangsmetall-verbrückten Einheiten der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A m-wertiger organischer Rest,

T unabhängig voneinander O oder NH,

Q unabhängig voneinander CHR^1-CH_2 mit R^1 H oder gegebenenfalls substituiertes C_{1-6} -Alkyl,

R unabhängig voneinander H, 2-Pyridyl, 2-Imidazoliny, 2-Imidazolyl, 2-Thiazoliny, 2-Thiazolyl, 2-Pyridazyl, 2-Pyrimidyl, Carboxy, Carbonsäureesterrest, Carbonsäureamidrest, Carboxylat, Phosphonat, wobei mindestens einer der Reste R von H verschieden ist,

M Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} , Ni^{2+} ,

Z SO_4^{2-} , CH_3OO^- , BF_4^- , SF_6^- , Cl^- , I^- , PF_6^- , Perchlorat,

n 1 bis 10.000,

m 2 bis 100,

p Zahl, die dem Ladungsausgleich im Polymer entspricht,

wobei das mittlere Molekulargewicht des Polymers mindestens 15.000 beträgt.

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass A sich ableitet von Polyolen, Polyaminen, Polyalkanolaminen, Polyethyleniminen, Polyvinylamin und Alkoxylaten davon.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R jeweils 2-Pyridyl bedeutet.
4. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Q $\text{CHR}^1\text{-CH}_2$ mit R^1H oder Methyl bedeutet.
5. Verfahren zur Herstellung von Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass nicht Übergangsmetall-verbrückte Einheiten der allgemeinen Formel (I), deren Ladung durch Gegenionen Z ausgeglichen ist, in einem Lösungsmittel vorgelegt und sodann mit Salzen der Metalle M unter Mischen umgesetzt werden, wobei die Zugabegeschwindigkeit der Metallsalze mindestens 1 mol/s beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Einheiten der allgemeinen Formel (I) im Lösungsmittel vor der Umsetzung mit den Metallsalzen mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lösung, beträgt.
7. Verwendung von Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Viskositätserhöhung von Flüssigkeiten.
8. Verwendung nach Anspruch 7 zur gleichzeitigen Farbgebung für die Flüssigkeit.
9. Verwendung von Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als schaltbare Gelbildner, in denen durch Zusatz von Komplexbildnern für die Metalle M die Viskosität gesteuert werden kann.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EU/11852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SCHUBERT ET AL.: "Approach towards high molecular mass polymers via metal complexing oligomers" POLYMER PREPRINTS, vol. 42, no. 2, 2001, pages 395-396, XP009025723 cited in the application the whole document figures 1,2,6	1-6
X	SCHUBERT ET AL.: "Functional (Block) Copolymers with metal complexing segments" POLYMER PREPRINTS, vol. 41, no. 1, 2000, pages 542-543, XP009025724 cited in the application the whole document figures 2,5	1-6
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2004

Date of mailing of the international search report

09/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP/11852

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SCHUBERT ET AL: "Functionalized polymers with metal complexing segments: a simple and high-yield entry towards 2,2 : 6 ,2 -terpyridine-based oligomers"</p> <p>MACROMOL. RAPID COMMUN., vol. 21, no. 16, 2000, pages 1156-1161, XP002269861 page 1158 -page 1160 page 1160; figure 5</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-6
X	<p>SCHUBERT ET AL: "Makromoleküle mit Bipyridin- und Terpyridinkomplexen als Verknüpfungsstellen: erste Schritte auf dem Weg zu metallo-supramolekularen Polymeren"</p> <p>ANGEW. CHEM., vol. 114, 16 August 2002 (2002-08-16), pages 3017-3050, XP002269862 page 3046 -page 3047 figures 69,71</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-6
A	<p>WO 94 28060 A (HENKEL CORP) 8 December 1994 (1994-12-08) the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	7-9
A	<p>SHAY G D: "ALKALI-SWELLABLE AND ALKALI-SOLUBLE THICKENER TECHNOLOGY A REVIEW"</p> <p>ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 223, 1989, pages 457-494, XP008001247 ISSN: 0065-2393 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/E /11852

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9428060	A	08-12-1994	
		US 6649733 B1	18-11-2003
		AU 686631 B2	12-02-1998
		AU 6834094 A	20-12-1994
		CA 2162899 A1	08-12-1994
		DE 69428994 D1	13-12-2001
		DE 69428994 T2	20-06-2002
		EP 0703940 A1	03-04-1996
		JP 8510499 T	05-11-1996
		JP 3401257 B2	28-04-2003
		WO 9428060 A1	08-12-1994
		US 5880222 A	09-03-1999
		ZA 9403617 A	25-01-1995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SCHUBERT ET AL.: "Approach towards high molecular mass polymers via metal complexing oligomers" POLYMER PREPRINTS, Bd. 42, Nr. 2, 2001, Seiten 395-396, XP009025723 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Abbildungen 1,2,6	1-6
X	SCHUBERT ET AL.: "Functional (Block) Copolymers with metal complexing segments" POLYMER PREPRINTS, Bd. 41, Nr. 1, 2000, Seiten 542-543, XP009025724 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Abbildungen 2,5	1-6

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Researchenberichts

09/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Researchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SCHUBERT ET AL: "Functionalized polymers with metal complexing segments: a simple and high-yield entry towards 2,2 : 6 ,2 -terpyridine-based oligomers" MACROMOL. RAPID COMMUN., Bd. 21, Nr. 16, 2000, Seiten 1156-1161, XP002269861 Seite 1158 -Seite 1160 Seite 1160; Abbildung 5 ---	1-6
X	SCHUBERT ET AL: "Makromoleküle mit Bipyridin- und Terpyridinkomplexen als Verknüpfungsstellen: erste Schritte auf dem Weg zu metallo-supramolekularen Polymeren" ANGEW. CHEM., Bd. 114, 16. August 2002 (2002-08-16), Seiten 3017-3050, XP002269862 Seite 3046 -Seite 3047 Abbildungen 69,71 ---	1-6
A	WO 94 28060 A (HENKEL CORP) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) das ganze Dokument ---	7-9
A	SHAY G D: "ALKALI-SWELLABLE AND ALKALI-SOLUBLE THICKENER TECHNOLOGY A REVIEW" ADVANCES IN CHEMISTRY SERIES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 223, 1989, Seiten 457-494, XP008001247 ISSN: 0065-2393 das ganze Dokument -----	7-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EPO/11852

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9428060 A	08-12-1994	US 6649733 B1	18-11-2003
		AU 686631 B2	12-02-1998
		AU 6834094 A	20-12-1994
		CA 2162899 A1	08-12-1994
		DE 69428994 D1	13-12-2001
		DE 69428994 T2	20-06-2002
		EP 0703940 A1	03-04-1996
		JP 8510499 T	05-11-1996
		JP 3401257 B2	28-04-2003
		WO 9428060 A1	08-12-1994
		US 5880222 A	09-03-1999
		ZA 9403617 A	25-01-1995